Gedruckt auf Kosten des Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die Mikrochemie der Flavonexkrete bei den Primulinae

Von

Hermann Brunswik

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Wien
Nr. 182 der zweiten Folge

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1922)

Von jeher hat der »Mehlstaub« an Blättern und Blütenständen einiger heimischer und zahlreicher ausländischer Primelarten wissenschaftliches Interesse erregt.

Während schon bei de Bary[1] die anatomischen Verhältnisse — der genetische Zusammenhang mit den bekannten Köpfchenhaaren, die er als »pili pulverulenti« von den eigentlichen Drüsenhaaren abtrennte, — klargestellt erscheinen, blieb die chemische Natur dieses pulverartigen Überzuges bis in die allerletzte Zeit unbekannt.[2] So rechnete Klotzsch[3] den Mehlstaub von *Primula Auricula* L. zu den »Pseudostearoptenen« und gibt als seinen Schmelzpunkt 50° C. an. Göppert[4] erkennt seine krystallinische Natur und zählt ihn, da im kalten Alkohol leicht löslich, zu den Harzen. Wegen dieser Löslichkeit im kalten Alkohol schließt de Bary[5] das Primel- (und Farn-) Exkret bei der Behandlung der pflanzlichen Wachsüberzüge aus. Wiesner[6] jedoch stellt den Primelmehlstaub — vom physiologischen Gesichtspunkte aus — zu den unbenetzbaren Überzügen im Anschluß an die Wachse.

Bei den Studien über die hautreizende Wirkung einiger Primeln beschäftigte sich Nestler[7] auch eingehend mit dem Mehlstaubüberzug von *Primula Auricula*.

---

[1] A. de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane, 1877, p. 105.

[2] Vgl. H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, 2. Aufl., Jena 1921, p. 124 und 125.

[3] H. Klotzsch, Ref. Bot. Zeitung, 10. Jahrg., 1852, p. 200.

[4] H. R. Göppert, Nov. Act. Acad. Carol. Leop. Vol. XVIII., Suppl. 1, p. 206.

[5] A. de Bary, Über die Wachsüberzüge der Epidermis. Bot. Ztg., 29. Jahrg., 1871, p. 131.

[6] J. Wiesner, Über die krystallinische Beschaffenheit der geformten Wachsüberzüge pflanzlicher Oberhäute. Bot. Ztg., 34. Jahrg., 1876, p. 235.

[7] A. Nestler, Das Sekret der Drüsenhaare der Gattung *Primula* mit besonderer Berücksichtigung seiner hautreizenden Wirkung. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Math.-naturw. Kl., Bd. 111 (1902), p. 29 bis 51. — Vgl. auch A. Nestler, Hautreizende Primeln, Berlin 1904.

Pr. farinosa u. a. Es werden hierbei[1] sämtliche Lösungs- und Umkrystallisationsverhältnisse des weißen oder gelblichen Pulvers festgestellt, seine leichte Sublimierbarkeit gezeigt, die Acroleinreaktion und Fettfleckprobe mit positivem Ergebnisse angestellt, der Schmelzpunkt als bei 84° C. liegend bestimmt und zusammenfassend festgestellt, daß »der Mehlstaub der bestäubten Primeln somit wahrscheinlich echtes Fett enthält«. Eine hautreizende Wirkung des Mehlstaubes konnte Nestler vollkommen ausschließen.

In jüngster Zeit nun untersuchte Hugo Müller[2] den Mehlstaub von *Primula pulverulenta* makrochemisch und zeigte in eindeutiger Weise, daß er, abgesehen von geringfügigen Beimengungen wachsartiger Substanzen, nahezu ausschließlich aus Flavon $C_{15}H_{10}O_2$, Schmelzpunkt 99 bis 100° besteht, einer von Kostanecki[3] zunächst theoretisch erschlossen und hypothetisch benannten, später auf mehrfache Weise synthetisch dargestellten Substanz, die konstitutionelle Stammsubstanz aller der im Pflanzenreich so weit verbreiteten Flavonderivate. Die Methodik für den mikro-, beziehungsweise histochemischen Nachweis aller dieser Oxy- und Hydroxy-Flavone hat erst vor kurzem G. Klein[4] ausgearbeitet, das einfache Flavon selbst aber nicht berücksichtigt. Da das Flavon ein mikrochemisch anderes Verhalten wie seine zahlreichen Derivate zeigt, sich andererseits auch charakteristische Spezialreaktionen ergeben, soll seine Mikrochemie im folgenden dargestellt und zugleich seine Verbreitung als Exkret bei dem Subtribus der *Primulinae* verfolgt werden.

Löslichkeit.

Das mit einer Nadel oder einem Skalpell in kleinen Mengen leicht abschabbare Mehlstaubexkret zeigt folgende Löslichkeit: Unlöslich in kaltem Wasser, in verdünnten Mineralsäuren, konzentrierter HCl, in kalter verdünnter KOH und in NH_3; wenig löslich in kochendem Wasser, rauchender HCl, kaltem Petroläther und Olivenöl; leicht löslich in allen organischen Solventien (wie Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Xylol, Benzin, heißer Petroläther, CS_2; Eisessig, Chloralhydrat), in Terpentinöl, Zimmtöl, Nelkenöl, in konzentrierter HNO_3 und H_2SO_4 (mit gelber Farbe) und siedender KOH (gelb).

Mikrochemische Reaktionen.

Bemerkenswert ist die leichte Löslichkeit des Flavons in Äther — ganz im Gegensatz zu seinen Derivaten, deren Unlöslichkeit in

[1] A. Nestler, l. c., p. 40 bis 46.

[2] Hugo Müller, The occurence of flavon as the farina of the primula. Journ. of the Chem. Soc. London, Bd. 107/II (1915), p. 872 bis 878.

[3] St. v. Kostanecki u. J. Tambor, Über die Konstitution des Fisetins. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 28 (1895), p. 2302, Anm. 2. — W. Feuerstein u. St. v. Kostanecki, Synthese des Flavons. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 31 (1898), p. 1757. — St. v. Kostanecki u. J. Tambor, Über den Aufbau des Flavons aus seinen Spaltungsprodukten. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 33 (1900), p. 333.

[4] G. Klein, Der histochemische Nachweis der Flavone. Sitzungsb. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl., Bd. 131 (1922), Heft 1, p. 23 bis 40.

Äther Klein[1] in der allgemeinen Charakteristik der Flavone hervorhebt. Weitere Unterschiede gegenüber allen Flavonderivaten sind ferner das Fehlen jeglicher Farbenreaktion mit wässerigem, beziehungsweise alkoholischem $FeCl_3$ und das Ausbleiben jeder Reaktion mit alkoholischem Bleiacetat. An positiven, charakteristischen Proben ist anzuführen:

1. Umkrystallisation mit Mineralsäuren.

Etwas Mehlstaub unter Deckglas mit konzentrierter HCl versetzt, krystallisiert langsam von selbst um (Zeichen für eine geringe Löslichkeit!) in feine Nadeln, Nadelbüschel etc. von typischem Flavonaussehen. Erwärmt man etwas Flavonexkret mit konzentrierter HCl unter Deckglas bis knapp zum Sieden, so tritt Lösung ein und beim Erkalten fällt das Flavon in schön ausgebildeten Einzelkrystallen oder großen Nadelbüscheln aus. Aus den angeführten Löslichkeiten ergibt sich als selbstverständlich, daß auch HNO_3 und H_2SO_4 bestimmter Konzentration zum Umkrystallisieren des Mehlstaubpulvers verwendet werden können, wie auch schon Nestler[2] und Müller[3] beobachteten. Am handlichsten ist jedenfalls die Umkrystallisation in heißer konzentrierter HCl und vertritt, da es sich ja zumeist um eine bereits feste, krystallinische Substanz handelt, die von Klein[4] für alle Flavonderivate empfohlene Krystallisation durch HCl-Dämpfe.

2. Mikrosublimation.

Schon ganz geringe Mengen des Primelmehlstaubs liefern — wie schon Nestler zeigte — brauchbare Sublimate. Das Flavon erscheint nach dem völligen Erkalten des Sublimates in meist rankenförmigen bis federartigen Krystallbildungen, am Rande auch in Einzelkrystallen. Die Sublimate können mit Vorteil zur Ausführung der Reaktion mit Jod (vgl. Punkt 4) verwendet werden. Läßt man Sublimationspräparate frei an der Luft durch etwa 10 Tage liegen, so sind sie im ganzen unverändert, höchstens eine geringfügige Umordnung der Einzelnadeln ist erkennbar. Das Flavon ist demgemäß bei Normaltemperatur höchstens in Spuren flüchtig.

Die Flüchtigkeit des Flavonexkrets kann daher nicht zur Erklärung des Umstandes herangezogen werden, daß auf natürlichen Standorten, z. B. die Blätter von *Primula Auricula* bei der Entfaltung dicht überdeckt sind mit dem Flavonexkret, mit zunehmendem Alter aber der Mehlstaubüberzug immer mehr abnimmt, so daß die ältesten Blätter bereits völlig exkretfrei sein können. Dies dürfte, da die Sekretion durch die Drüsenhaare nur einmal in der ersten Jugend erfolgt, demnach auf rein mechanische Weise, durch Regen, Schneedecke, Trockenheit und Wind hervorgerufen werden. Dafür spricht auch, daß bei Exemplaren von *Primula Auricula*,

---

[1] G. Klein, l. c., p. 31.

[2] A. Nestler, l. c., p. 46.

[3] H. Müller, l. c.

[4] G. Klein, l. c., p. 29.

die ich seit 2 Jahren im Zimmer ziehe, wo alle diese mechanischen Faktoren ausgeschlossen sind, noch die ältesten, schon völlig braunen Blätter den Flavonmehlstaub unverändert tragen

3. Fluoreszenz der Lösung in konzentrierter H_2SO_4.

Für synthetisches Flavon hatte Kostanecki[1] festgestellt, daß seine Lösung in konzentrierter H_2SO_4 schön blauviolett fluoresziert. Tatsächlich zeigt der Primelmehlstaub nun ganz dieselbe Eigenschaft, wenn man eine entsprechende Menge davon in wenig Vitriolöl löst und in herkömmlicher Weise auf der schwarzen Glasplatte oder in einer schwarzen Glaskapillare[2] beobachtet. Unter den im Pflanzenreich vorkommenden Flavonderivaten zeigen nur Saponarin, Kämpferid und Kämpferol die gleiche Eigenschaft.

4. Verhalten gegen Jod.

In letzter Zeit fanden Barger und Starling[3] bei zahlreichen synthetischen α- und β-Pyronen die Fähigkeit, in ganz ähnlicher Weise, wie z. B. Stärke, Cholalsäure oder Saponarin, mit Jod blaue Adsorptionsverbindungen, beziehungsweise Mischkrystalle zu liefern. Bei synthetischem Flavon erhielten die Genannten[4] sowohl Mischkrystalle von Flavon mit Jod, permanente blaue Nadeln, wie auch eine schwarze Adsorptionsverbindung von Jod an amorphes Flavon. Tatsächlich lassen sich nun mit dem Flavonexkret der verschiedenen Primeln diese beiden Verbindungen mikrochemisch erzielen.

a) Blaue Mischkrystalle.

Etwas mit dem Skalpell abgeschabter Mehlstaub wird unter Deckglas in 96% Alkohol so gelöst, daß die alkoholische Flüssigkeit nur etwa die Hälfte des Raumes zwischen Deckglas und Objektträger einnimmt. Der noch freie Raum unter dem Deckglas wird hierauf mit Jodjodkalium ausgefüllt. An der Diffusionszone Alkohol-Jodjodkali wird durch den Wasserüberschuß das Flavon ausgefällt, und zwar in Form eines schön blauen Niederschlages, der aus Körnchen, zarten, blauen Nadeln und Nadelbüscheln, oft auch aus einem feinen Nadelfilz besteht. Diese blauen Mischkrystalle sind in Wasser, selbst in 25% bis 50% HCl beständig und unterscheiden sich hierdurch ganz eindeutig von den habituell

---

[1] St. v. Kostanecki und A. Ludwig, Über das 2-Bromflavon. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 31 (1898), p. 2953 Anm.

[2] Vgl. H. Molisch, l. c., p. 32.

[3] G. Barger and W. Starling, Blue adsorption compounds of iodine. Part II and III. Derivates of α- and γ-Pyrone. Journ. of the Chem. Soc. London. Bd. 107, I. (1915). p. 411 bis 424.

[4] Barger and Starling, l. c., p. 414 u. p. 420.

ziemlich ähnlichen, aber schon wasserlöslichen, rotvioletten Saponarin-Jodmischkrystallen, wie sie Molisch[1] durch Verdampfen der alkoholischen oder wässerigen Lösung, Barger[2] und G. Klein[3] aus jodhältiger Essigsäure erzielten.

Die blauen, pleochroitischen Mischkrystalle, die Jod mit Kumarin liefert, die bereits Perkin sen. 1871 erwähnt, Barger[4] näher studierte und die seit Senft[5] zur mikrochemischen Identifikation von Kumarin Verwendung finden, können wohl ebenfalls zu keiner Verwechslung Anlaß geben.[6]

Andere wässerige Jodreagentien, wie Chlorzinkjod oder Jodwasser eignen sich, zur Fällung der alkoholischen Flavonlösung unter dem Deckglas in der beschriebenen Weise nur wenig oder gar nicht. Es entstehen keine blauen Mischkrystalle, sondern braunschwarze

b) Adsorptionsverbindungen.

In Gegenwart von Jod rasch amorph oder langsam in Krystallform gefälltes Flavon adsorbiert Jod an seiner Oberfläche derart stark, daß es zuerst violett, dann schwarzbraun bis schwarz erscheint. Flavonsublimate oder fertige Flavoneinzelkrystalle, mit einer jodhältigen Flüssigkeit betupft, verhalten sich ebenso;[7] die ursprünglich doppelbrechenden Flavonkrystalle leuchten bei gekreuzten Nicols nicht mehr auf, verlieren also scheinbar ihre Krystallnatur. Daß es sich bloß um eine Adsorptionsverbindung handelt, wie sie auch Bayer und Starling für amorphes Flavon angaben, läßt sich durch langes Waschen in H_2O nachweisen. Während nämlich kaltes Wasser, verdünnte — 50%ige HCl, bei kurzem Waschen keine

---

[1] H. Molisch, Über das Vorkommen von Saponarin bei einem Lebermoos (Madotheka platyphylla). Ber. d. deutsch. bot. Ges., 1911, Bd. 29, p. 487 bis 491.

[2] G. Barger, Saponarin, a new glucoside coloured blue with iodine. Transact. of the Chem. Soc., London, 1906, Bd. 89, p. 1212.

[3] G. Klein, l. c., p. 44.

[4] G. Barger und W. Starling, l. c., (1915), p. 414 und 418.

[5] E. Senft, Über das Vorkommen und den Nachweis des Kumarins in der Tonkabohne. Pharm. Praxis, 3. Jahrg., 1904, Heft 3.

[6] Anmerkung: Die Vermutung Senft's (l. c.), daß es sich hierbei um eine analoge Verbindung wie Perkins Kumarindibromid $C_9H_6O_2.Br_2$ handelt, wurde von Barger und Starling (l. c.) nicht bestätigt. — Der Wert der mikrochemischen Spezialreaktionen von Kumarin, Saponarin und Flavon mit Jod wird durch den Umstand, daß keine eigentlichen Jodverbindungen, sondern nur blaue-rotviolette Mischkrystalle dieser Substanzen mit Jod entstehen, keineswegs geschmälert; zeigten doch gerade Barger und Starling (l. c.), daß die Konstitution der Substanz hierfür von wesentlichem Einfluß ist. Flavonderivate z. B., die eine OH-Gruppe am Pyronkern besitzen (= Flavonole!) liefern keine Jodmischkrystalle und Additionsverbindungen.

[7] Anmerkung: Die Frage, ob das Jod direkt von den Krystallflächen adsorbiert wird, oder ob an diesen ungereinigten Flavonkrystallen (auch Sublimaten) kolloidales, amorphes Flavon adsorbiert ist, das seinerseits mit Jod eine schwarzbraune Adsorptionsverbindung liefert, soll hierbei nicht entschieden werden. Im Sinne Bargers ist die letztere Annahme die wahrscheinlichere.

nennenswerte Veränderung der schwarz gewordenen Flavonkrystalle bewirkt und das adsorbierte Jod auch bei tagelangem, freiem Liegen der nachträglich behandelten Sublimate oder Krystallfällungen sich nicht verflüchtigt, gelingt es durch Einlegen der Präparate auf 24 Stunden in destilliertes Wasser das Jod zu entfernen und die ursprünglichen Krystalle — nun wieder doppelbrechend — zurückzugewinnen.

Die unter 1 bis 4 eben angeführten Reaktionen, besonders die Umkrystallisation mit konzentrierter HCl und die Fällung der charakteristischen, blauen Jodmischkrystalle, eventuell ausgeführt am Sublimat, wurden, nebst der allgemeinen Löslichkeitsprüfung, zur Ermittlung der Verbreitung der Flavonexkretion bei dem Subtribus der *Primulinae* herangezogen. Es ergaben sich hierbei zwei Typen der Flavonausscheidung durch die Köpfchendrüsenhaare: Das bei der Exkretion in fetter Lösung (vgl. Reaktionsergebnisse von Nestler, l. c.!) befindliche Flavon krystallisiert entweder nach Durchtreten der Kutikula in Kürze aus, was dann, je nach dem Gehalt an sonstigen Beimengungen als weißlicher oder gelblicher »Mehlstaub« erscheint, oder das Flavon wird in dieser fetten Lösung zähe festgehalten und ist aus dem bis ins Alter der Pflanze flüssigbleibenden Drüsenexkret nur durch chemische Mittel krystallisiert fällbar. In ersterem Falle konnte auch Herbarmaterial geprüft werden, während die flüssigbleibenden Drüsenexkrete nur an lebenden Pflanzen untersucht werden können.

1. Krystallisierte Flavonausscheidung (»Mehlstaub«)

findet sich bei den Gattungen *Primula* und *Dionysia*. Von den über 150 beschriebenen Primelarten konnten 74 Arten untersucht werden. Flavon, an irgend einem Pflanzenteil (Blatt, Blattrand; Blütenstiel, Kelch, Kelchzipfel) ausgeschieden, ließ sich bei folgenden 25 Arten nachweisen:[1]

Pr. malacoides Franch (III. S., Nr. 21); *Pr. verticillata* Forsk (IV. S., Nr. 24); *Pr. petiolaris* Wall. var. *pulverulenta* Hook (V. S., Nr. 26), *Pr. Hookeri* Watt (V. S., Nr. 27); *Pr. capitellata* Boiss. (IX. S., Nr. 46), *Pr. algida* Adams (IX. S., Nr. 47); *Pr. capitata* Hooker (nach H. Müller, l. c., X. S., Nr. 54), *Pr. denticulata* Sm. var. *Cashmiriana* Hooker (X. Sect., Nr. 55); *Pr. stricta* Hornem. (XI. S., Nr. 66), *Pr. farinosa* L. (XI. S., Nr. 68), *Pr. scotica* Hook. (XI. S., Nr. 69), *Pr. longiflora* All. (XI. S., Nr. 70), *Pr. frondosa* Janka (XI. Sect., Nr. 71); *Pr. minutissima* Jacquem (XII. S., Nr. 73), *Pr. Heydei* Watt (XII. S., Nr. 74); *Pr. Stuartii* Wallich (XIV. S., Nr. 84), *Pr. nivalis* Pall. Varietäten (XIV. S., Nr. 85); *Pr. Fauriae* Franch (XVI. S., Nr. 94); *Pr. japonica* Gray (nach H. Müller, l. c., XIX. S., Nr. 118); *Pr. Auricula* L. (XX. S., Nr. 126), *Pr. Palinuri* Petagna (XX. S., Nr. 127), *Pr. marginata* Curt. (XX. S., Nr. 128), *Pr. pubescens* Jacq. (= *Pr. Auricula* × *hirsuta*); *Pr. Americana* Rydb. (1901); *Pr. longipes* Fr. u. Sint. (Ind. Kew. 1904).

---

[1] Nomenklatur, Sektioneneinteilung (S.) und fortlaufende Numerierung nach F. Pax, Monographische Übersicht über die Arten der Gattung *Primula*. Engl. Bot. Jahrb. f. Syst., X. Bd. (1889), p. 75 bis 241).

Bei der auf Persien, Turkestan und Afghanistan beschränkten Gattung *Dionysia* (20 Arten)[1] konnten drei Arten mit kryst. Flavonausscheidungen gefunden werden: *Dionysia revoluta* Boiss. (Nr. 1). *Dionysia tapetodes* Bunge (Nr. 6) und *Dionysia diapensiifolia* Boiss. (Nr. 20). Die gelbliche Exkretmasse an Blattunterseite, Kelch und Blumenkronröhre besteht aus einem Gewirr langer, fädiger Krystallbildungen, die sich trotz ihrer morphologischen Verschiedenheit mikrochemisch genau ebenso verhalten wie der kleinkörnig-krystallinische Flavonmehlstaub bei den Primeln.

2. Flavon als Bestandteil von flüssig bleibendem Drüsenexkret.

Auch in dem stets flüssig bleibenden Exkret der Drüsenhaare von *Primula sinensis* Ldl. kann Flavon eindeutig in reichlicher Menge nachgewiesen werden. Nestler[2] beschäftigte sich bereits eingehend mit diesem manchmal hautreizenden Sekret und zeigte, daß es im Gegensatz zu den Sekrettröpfchen bei *Primula obconica* Hance u. a., durch verdünnte oder konzentrierte HCl in eine Masse nadel- oder garbenförmiger Krystallaggregate umgewandelt wird. Diese Krystalle sind nun nichts anderes als Flavon, da mit ihnen sämtliche angeführten Reaktionen genau so verlaufen wie mit Mehlstaub (vgl. nachfolgende Tabelle).

Reibt man einen Objektträger leicht an der Unterseite eines Blattes von *Primula sinensis,* so sind zahlreiche, grüngelbliche Sekrettröpfchen daran abgedrückt. Man fällt entweder zuerst das Flavon mit HCl aus seinem fettigen Lösungsmittel oder man verwendet die Sekrettröpfchen direkt zur Reaktion, z. B. zur Sublimation oder zur Erzielung der blauen, filzförmigen Mischkrystalle mit Jod, wozu bei der nötigen Vorsicht selbst ein einziger Sekrettropfen genügt. Behandelt man die Sekrettröpfchen unter Deckglas mit Jodwasser, so bilden sich in jedem langsam Flavonkrystalle, die zugleich Jod derart adsorbieren, daß sie hell- bis dunkelbraun erscheinen.

Dieser Befund stimmt nun mit den Untersuchungsergebnissen von Nestler über die hautreizende Wirkung der Primelexkrete gut überein. Mehlstaub, somit Flavon $C_{15}H_{10}O_2$, ist nach Nestler's Versuchen sicher nicht hautreizend und auch der durch Sublimation gewonnene Bestandteil des Sekrets von *Primula sinensis* (= Flavon) »hatte keine hautreizende Wirkung zur Folge«. Die im Drüsenhaarsekret von *Primula obconica* auftretenden und durch Sublimation abtrennbaren Krystalle hingegen, die als solche nach zwei Versuchen Nestler's eine intensiv hautreizende Wirkung haben, unterscheiden sich, wie die Tabelle zeigt, auch chemisch wesentlich von den Krystallen bei *Primula sinensis* — sind also sicherlich kein Flavon (vgl. Tabelle, Rubrik 3, 7, 8, 12, 14, u. 18) Ob sie, da ihre Lösungsverhältnisse denen des Flavons doch einigermaßen ähnlich, eine dem Flavon nahestehende Substanz sind, läßt sich mikrochemisch wohl nicht entscheiden.

[1] Nomenklatur und fortlaufende Nummer nach Engler, Das Pflanzenreich, Bd. IV. 237 (1905), p. 160ff.

[2] A. Nestler, l. c., p. 34 bis 36.

Übersichtstabelle der Reaktionen mit den Krystallen im Sekret von *Primula obconica*, *Pr. sinensis* und des Primelmehlstaubes.

Rubrik Nr.	Reagens	Mehlstaub von *Primula Auricula* L. (= Flavon)	Krystalle aus dem Sekret von *Pr. sinensis* (= Flavon)	Krystalle aus dem Sekret von *Pr. obconica* (= x?)
1	H_2O kalt	unlöslich	unlöslich	unlöslich
2	H_2O heiß	teilweise löslich, teilweise zu Tropfen zusammengeschmolzen	teilweise löslich, teilweise bloß zu Tropfen zusammengeschmolzen	gut löslich
3	25 % HCl	unlöslich	unlöslich	löslich
4	70 % HCl	unlöslich; langsame Umlagerung	unlöslich; langsame Umkrystallisation	löslich
5	konz. HCl	kaum löslich (in der Hitze löslich)	kaum löslich (in der Hitze löslich)	löslich
6	konz. H_2SO_4	mit schwach gelber Farbe gelöst	mit gelblicher Farbe löslich	löslich unter Bildung eines blauen Zwischenprodukts (bl. Tropfen und Filz)
7	Fluoreszenz der Lösung in konz. H_2SO_4	blau	blau	keine
8	KOH kalt (10 % bis 50 %)	unlöslich	unlöslich (wenn auch Zusammenfließen der Krystalle zu Tropfen unter Einfluß des ursprünglichen, nicht entfernten Lösungsmittels)	10 % KOH: löslich in zart rosa Farbe; 50 % KOH: löslich unter vorübergehender Grünfärbung

9	KOH heiß	mit gelber Farbe gelöst und abgebaut		—
10	$Ba(OH)_2$	unverändert	keine Reaktion	
11	NH_3 konz.	schwer löslich (bloß langsame Umlagerung)	langsam löslich	langsam löslich
12	Jodjodkalium	Die intakten Krystalle adsorbieren Jod bis zur Schwarzfärbung	intakte Krystalle adsorbieren Jod bis zur Schwarzfärbung	Verschwinden der Krystalle — Bildung dunkelbrauner Tropfen
13	Jodtinktur	Nach Abdampfen des Alkohols schwarze Einzelkrystalle (Adsorption v. J.)	nach Abdampfen des Alkohols schwarze Einzelkrystalle (Adsorption v. J.)	nach Abdampfen des Alkohols Rückstand dunkelbrauner Tropfen
14	Jodjodkalium zur alkohol. Lösung	Fällung blauer Mischkrystalle (Nadeln, feiner Nadelfilz)	Fällung blauer Mischkrystalle (Nadeln, feiner Nadelfilz)	dunkelbraune Tropfen gefällt
15	alk. $FeCl_3$	Lösung ohne Farbreaktion	Lösung ohne Farbreaktion	Lösung ohne Farbreaktion
16	wäss. / alk. } Bleiacetat	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung
17	Bleiessig	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung
18	Sublimationsform	farblose Nadeln und Ranken; Nadelaggregate	farblose Nadeln und Ranken; Nadelaggregate	gelbliche Prismen, rhombische Plättchen, Kombinationen: große Nadelspieße

Bezüglich des flüssigen Sekretes von *Pr. sinensis* ergibt sich noch folgende Frage: Nach Nestler ist *Pr. sinensis* schwach hautreizend; da von vorneherein angenommen werden müßte, daß die Giftsubstanz bei *Pr. sinensis* dieselbe ist, wie bei *Pr. obconica* Hance, *Pr. cortusoides* L., *Pr. Sieboldii* Morren und *Pr. mollis* Hook., alles Angehörige derselben Sektion *(Sinenses)*, so müßten aus dem Sekret auch Krystalle von denselben Eigenschaften wie bei *Pr. obconica* zu erzielen sein. Dies ist nun weder bei meinen Untersuchungen gelungen, noch erwähnt Nestler (l. c.) etwas davon. Diese mikrochemische Deduktion gelangt daher zu demselben Zweifel an der hautreizenden Wirkung von *Primula sinensis* überhaupt, wie er sich in dem Urteile Nestlers spiegelt, wenn er zusammenfassend[1] schreibt: »Es ist sogar nach allen Erfahrungen möglich, daß manche Individuen der *Primula sinensis* aus unbekannten Gründen überhaupt kein giftiges Sekret besitzen.« Immer jedoch ist in diesem flüssigen Drüsensekret der *Pr. sinensis* Flavon enthalten und *Pr. sinensis* stellt gewissermaßen den hygrophytischen Typus der Flavonexkretion dar, gegenüber dem mehr xerophytischen, mit Lösungsmittel sparenden Typus unserer »Mehlstaubprimeln«.

Schließlich wurde auch das flüssig bleibende Drüsenexkret von *Cortusa Matthioli* L. auf die Anwesenheit von Flavon mit positivem Ergebnisse geprüft. Nestler[2] hat die hautreizende Wirkung dieser Pflanze festgestellt und hierbei auch mikrochemische Angaben über das Drüsensekret gemacht.

Nach Nestler finden sich in den Sekretmassen kleine, nadelförmige oder prismatische Krystalle, die aber, gelöst in Alkohol oder Äther, daraus nicht mehr zurückgewonnen werden konnten; auch eine Sublimation gelang nicht. Daher schien es sich um einen ganz anderen Körper wie bei den Primeln zu handeln.

Zunächst erhielt auch ich dieselben Resultate wie Nestler. Löst man aber ganz so wie bei *Primula sinensis* das Sekret in Alkohol und setzt unter Deckglas Jodjodkalium zu, so gelangt ein rein blauer Nadelfilz, oft in zarten, schneeflockenförmigen Gebilden angeordnet, zur Ausfällung, der in konzentrierter HCl in der Kälte unlöslich (bloß rotvioletter Farbenumschlag), durch Erwärmen in braune Nadelbüschel umkrystallisierbar ist und — in größerer Menge gesammelt — auch ein farbloses Sublimat in Form von Einzelnadeln oder Ranken gibt, somit in allem identisch mit den Flavon-Jodmischkrystallen erscheint. Eine direkte Ausfällung des Flavons aus den auf einen Objektträger abgestreiften Sekrettropfen gelingt nun weder durch Behandlung mit verdünnter, noch mit konzentrierter HCl, wohl aber durch Einwirkung von kalten Salzsäuredämpfen (aus rauchender HCl freiwerdend; Anordnung in der Glaskammer nach G. Klein[3]). Die einzelnen Tropfen erscheinen

[1] A. Nestler, l. c., p. 36.

[2] A. Nestler, *Cortusa Matthioli* L., eine stark hautreizende Pflanze. Ber. der Deutschen botan. Ges., 1912, Bd. 30, p. 330 bis 334.

[3] G. Klein, l. c., p. 29.

dann nahezu völlig umgesetzt in ein Gewirr von Nadelkrystallen, ähnlich wie bei *Pr. sinensis*. An freier Luft aber sieht man in kürzester Zeit diese Krystalle abschmelzen und schließlich zu der ursprünglichen, homogenen Sekretmasse werden, aus der sie durch neuerliche Einwirkung von HCl-Dämpfen wieder zurückgewonnen werden können. Auch in destilliertem H_2O, 25%, 60% und konzentrierter HCl bilden sich unter Einfluß des intakt gebliebenen Lösungsmittels die Krystalle sofort in Tropfen um oder gehen durch dessen Vermittlung ganz in Lösung. Setzt man aber die Sekrettropfen nach Einwirkung der HCl-Dämpfe (Krystallausfällung) sofort auf 1 bis 2 Minuten kalten Joddämpfen aus, wie sie in einem Gefäß mit sublimiertem Jod enthalten sind, so färben sich die nadelförmigen Krystalle braunviolett bis schwarz (»Jodadsorptionsverbindung!«) und sind so dauernd haltbar in freier Luft, unlöslich in H_2O, Jodjodkalium, verdünnter und konzentrierter HCl, lassen sich mit heißer konzentrierter HCl unter Deckglas in Nadelbüscheln umkrystallisieren und liefern auch ein typisches, farbloses Nadel- und Rankensublimat. Bei *Cortusa Matthioli* L. befindet sich das Flavon in einer derart innigen Fettlösung, daß die durch HCl-Dämpfe gefällten Flavonkrystalle nur durch die gewissermaßen fixierende Wirkung von Joddämpfen dauernd gewinnbar und in ihrer wahren Löslichkeit zu verfolgen sind.

Auch bei *Cortusa Matthioli* muß demnach die hautreizende Giftsubstanz in der amorphen Sekretgrundmasse enthalten sein, während die auf die angegebene Weise reichlich ausfällbaren Krystalle die mikrochemischen Reaktionen des Flavons geben.[1]

Zusammenfassung.

Das von Hugo Müller durch makrochemische Analyse als Hauptbestandteil des Primelmehlstaubs entdeckte Flavon $C_{15}H_{10}O_2$ ist, abgesehen von seiner Löslichkeit, durch folgende mikrochemische Reaktionen gekennzeichnet: 1. Umkrystallisation in heißer konzentrierter HCl unter Deckglas zu charakteristischen Krystallen; 2. aus der alkoholischen Lösung fällt Jodjodkalium leuchtend blaue nadelbüschel- oder nadelfilzförmige Jod-Flavonmischkrystalle, die selbst in 50% HCl unlöslich; 3. auch fertig ausgebildete Flavonkrystalle adsorbieren Jod stark bis zur Schwarzfärbung und halten es zähe fest; 4. Flavon liefert ein nadel- oder rankenförmiges, farbloses Sublimat, an dem die Jodreaktionen (2 und 3) mit Vorteil ausführbar; 5. blaue Fluoreszenz der Lösung in konzentrierter H_2SO_4. Außer im »Mehlstaub«-Exkret von 25 *Primula*-Arten konnte Flavon als feste Ausscheidung bei

[1] Anmerkung: Flavon dürfte sich wohl in dem flüssigbleibenden Drüsensekret noch anderer *Primulinae* finden, was sich aber nur an lebendem Pflanzenmaterial nachweisen läßt.

3 Arten der Gattung *Dionysia* nachgewiesen werden. *Primula sinensis* Ldl. und *Cortusa Matthioli* L. enthalten in ihrem flüssigbleibenden Drüsenexkret sehr reichlich Flavon in ± inniger Lösung, während der von Nestler entdeckte krystallisierbare, hautreizende Körper von *Primula obconica* Hance die Flavonreaktionen nicht gibt und sich auch durch andere Löslichkeit unterscheidet.

Zum Schlusse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Hofrat Prof. Dr. H. Molisch sowie auch Herrn Assistenten Dr. G. Klein für die mir zuteil gewordenen Anregungen bestens danken.